M. v. Smoluchowski. Überreicht vom Verfasser.



Physikalische Zeitschrift. 16. Jahrgang. 1915. Seite 318—321.

Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung.

Von M. v. Smoluchowski.

In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die Messungen von Millikan, Fletcher u. a. für die Begründung der Elektronentheorie erlangt haben, sowie der noch immer ungelösten Streitfrage nach der Erklärung der denselben widerstreitenden Versuche Ehrenhafts, mag es von Interesse sein, einen gewissen Punkt der darauf bezüglichen, insbesondere von Fletcher[1]) ausführlicher entwickelten mathematischen Theorie klarzustellen, wenn sich auch zeigt, daß die Schlußresultate der betreffenden Untersuchungen durch diese Berichtigung nicht wesentlich geändert werden.

Es handelt sich nämlich um die Aufgabe, die Kombination von Fallbewegung und Brownscher Bewegung mathematisch darzustellen und aus öfters wiederholten Messungen der Fallzeiten, welche einer bestimmten Fallstrecke entsprechen, jene beiden Bestandteile auszusondern.

Bekanntlich[2]) lautet die Wahrscheinlichkeit, daß ein unter Einfluß einer konstanten Kraft stehendes Teilchen, welches ursprünglich vom Punkte $x = b$ ausgegangen war, sich nach Ablauf der Zeit t zwischen den Abszissen $x \cdots x + dx$ befinde:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-b+ct)^2}{4Dt}}\, dx, \qquad (1)$$

wobei c die bei Vernachlässigung der Brownschen Bewegungen durch die konstante Kraft hervorgebrachte Geschwindigkeit, D den mit Gestalt des Teilchens und Zähigkeit des umgebenden Mediums zusammenhängenden „Diffusionskoeffizienten des Teilchens“ bedeutet.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Teilchen in jener Zeit durch die Ebene $x = 0$ in den negativen Halbraum übergegangen sei, ist somit:

$$U(t) = \int_{-\infty}^{0} W(x)\,dx$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß es wohl zur Zeit $t + dt$, aber noch nicht zur Zeit t sich unterhalb der Nullebene befinde, ist offenbar

$$M(t)\,dt = \frac{dU}{dt}\,dt.$$

Wird der Exponent in (1) mit y bezeichnet und führen wir dann die Abkürzung

$$\frac{b - ct}{2\sqrt{Dt}} = \omega$$

ein, so erhalten wir sukzessive:

---

1) H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 81, 1911. Diese Arbeit bringt eine Verbesserung der Überlegungen, welche den Verf. zu der unrichtigen in dieser Zeitschr. **12**, 202, 1911 veröffentlichten Formel (20) geführt hatten. Anwendungen jener Theorie: H. Fletcher, Phys. Rev. **4**, 440, 1914; C. F. Eyring, Phys. Rev. **5**, 412, 1915.

2) Siehe Fletcher a. a. O. oder M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913, S. 418.

$$M(t)\,dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{d}{dt}\int\limits_{-\frac{b+ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2}\,dy\,dt = e^{-\omega^2}\frac{d\omega}{dt}\,dt = \tag{2}$$

$$= \frac{b+ct}{4\sqrt{\pi D t^3}}\, e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}}\,dt\,.$$

Man könnte somit letzteren Ausdruck als die Wahrscheinlichkeit ansehen, daß jenes Teilchen im Zeitpunkte $t \cdots t + dt$ die Nullebene überschritten habe. Es ist aber wohl zu bemerken, daß dieselbe nicht der bei jener Versuchsanordnung beobachteten Häufigkeit der Überschreitung einer gegebenen Distanz entspricht. Denn man kontrolliert dabei nicht, ob sich das Teilchen in gegebenen Zeitmomenten oberhalb oder unterhalb eines Teilstriches befinde, sondern man pflegt den Zeitpunkt zu notieren, sobald das Teilchen zum ersten Mal den festen Nullstrich erreicht, und die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für eine derartige Fallzeit ist ein wesentlich verschiedenes Problem.[1])

Ausführlicher dargestellt gibt es für die Lagenänderung des Teilchens vier Möglichkeiten:

A) für t ist $x < 0$; für $t + dt$ ist $x < 0$,
B) „ „ „ $x > 0$; „ „ „ $x > 0$,
C) „ „ „ $x < 0$; „ „ „ $x > 0$,
D) „ „ „ $x > 0$; „ „ „ $x < 0$.

Eine der Fallbewegung entgegengesetzte Verschiebung im Sinne von (D) ist für längere Zeiträume natürlich wenig wahrscheinlich, muß aber für kurze Zeitintervalle fortwährend vorkommen, da in der Formel (1) der Einfluß des c für $t = 0$ verschwindet. Nun stellt die Formel (2) das zusammengesetzte Resultat dieser vier Möglichkeiten dar, in dem sie die Differenz der Häufigkeiten (C)—(D) angibt, während bei jener Meßmethode nur die ersten drei Möglichkeiten berücksichtigt werden.

Fletcher erwähnt in seiner oben erwähnten Arbeit diesen Unterschied nicht; seine Berechnungsmethode, welche im Grunde mit der obigen übereinstimmt, führt ihn somit dazu, die Formel (2) als Maß der Wahrscheinlichkeit für eine Fallzeit t bei jener Versuchsanordnung anzusehen. Auf Grund dessen kommt er weiter zu dem Schlusse, daß die durchschnittlich zur Zurücklegung der Strecke b erforderliche Fallzeit $\bar{t}$ größer ist als die normale, bei Wegfall der Brownschen Bewegung zu erwartende Fallzeit, welche kurz mit t_g bezeichnet sei, nämlich:

$$\bar{t} = t_g + \frac{D}{c^2}\,. \tag{3}$$

Um weiter aus den Messungen der t die Intensität der Brownschen Bewegung berechnen zu können, ermittelt Fletcher aus jener Formel separat die Durchschnittswerte der Fallzeiten, welche größer und jener, welche kleiner sind als t_g. Für die halbe Differenz dieser beiden Durchschnittswerte ergibt sich die Beziehung:

$$\tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{t_g}{z^2}\int\limits_0^{\infty} e^{-x}\sqrt{x + z^2}\,dx \tag{4}$$

(wobei z eine Abkürzung ist für $z = \sqrt{\frac{bc}{D}}$), während ihre halbe Summe gleich ist dem allgemeinen Durchschnittswert: $\bar{t} = \frac{1}{2}(t_+ + t_-)$.

Durch Entwicklung des Integrals (4) erhält Fletcher schließlich die Näherungsformel:

$$z = \sqrt{\frac{bc}{D}} = \frac{t_g}{\tau}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[1 + \frac{1}{2z^2} - \frac{1}{4z^4} + \cdots\right], \tag{5}$$

welche ihm zur Berechnung des D aus den experimentell ermittelten τ-Werten dient.

Das in Wirklichkeit vorliegende, oben näher präzisierte Problem bildet eine Verallgemeinerung einer Aufgabe, welche ich unlängst bei einer anderen Gelegenheit[1]) behandelt habe, nämlich der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß ein bloß der Brownschen Bewegung unterworfenes Teilchen bis zu einem bestimmten Zeitpunkte eine gewisse, vorher noch nicht erreichte positive Verschiebung erfahre. Hier ist die Sache insofern komplizierter, als noch der Einfluß der Schwerkraft dazukommt; es ließe sich zwar dieselbe direkte Methode anwenden, welche dort zum Ziele führte, doch ist es weit einfacher, eine andere indirekte Schlußweise zu benutzen, welche

1) Merkwürdigerweise erklärt keiner der zahlreichen Beobachter, die Messungen dieser Art vorgenommen haben, nach welcher Methode sie bei Notierung der Fallzeit vorgingen, falls das Teilchen einmal nach Überschreitung eines Teilstriches sich anfangs wieder rückläufig, der Schwere entgegen, bewegte, den eben passierten Teilstrich beim Aufsteigen und dann wieder beim Herabsinken durchschritt und später den nächsten Teilstrich erreichte. Wir wollen annehmen, daß immer die Zeitpunkte der erstmaligen Erreichung des Teilstriches notiert werden. Es läßt sich zwar auch Gleichung (2) anwenden, was aber ein viel komplizierteres Verfahren zur Berechnung der Beobachtungen voraussetzt, in dem dann die Zeitintervalle für rechtläufige Durchkreuzungen als positiv, jene für rückläufige als negativ einzustellen wären.

1) M. v. Smoluchowski: „Über durchschnittliche maximale Abweichung bei Brownscher Molekularbewegung und Brillouins Diffusionsversuche" Wien. Ber. **124**, 263, 1915. Die daselbst entwickelte Formel (1) geht durch den Grenzübergang

$$\lim \frac{a_{nm}}{2\tau}\left(\text{für } m = \frac{t}{\tau},\ D = \frac{\delta^2}{2\tau},\ b = n\delta,\ \lim\frac{n}{m} = 0\right)$$

in unsere Formel (8) (für den Fall $c = 0$) über. Daraus würde man auch auf einfache Weise die Formel (15) jener Arbeit erhalten.

sich dort als berechtigt erwies und auch für den jetzigen Fall ohne weitere Rechnung verallgemeinern läßt.

Die Formel (1) läßt sich nämlich auch als Verteilungsgesetz für eine Substanz auffassen, welche zu Anfang der Zeit im Punkte $x = 0$ konzentriert war und sodann mit der konstanten Geschwindigkeit c zu Boden sinkt, während sie sich gleichzeitig durch Diffusion (nach Maßgabe des Diffusionskoeffizienten D) allseits verbreitet. Sie bildet also das zur quellenmäßigen Darstellung erforderliche partikuläre Integral der Differentialgleichung[1]) für Diffusion einer schweren Substanz, welche lautet:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x}. \tag{6}$$

Wenn wir aber nach der Wahrscheinlichkeit der „erstmaligen" Überschreitung der Abszisse $x = 0$ fragen, so handelt es sich um die Verteilung mit der Nebenbedingung, daß ein Teilchen in dem Augenblick von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen wird, wenn es in der Nullebene ankommt. Eine Illustration gäbe beispielsweise die Verteilung von Gummiguttteilchen, welche in schwach angesäuertem wässerigen Medium suspendiert, vom Punkte $x = b$ ausgehen und beim Auftreffen auf eine in der Nullebene befindliche Glaswand an derselben kleben bleiben[2]).

Wir benötigen somit das Quellenintegral der obigen Differentialgleichung für den Fall, daß in der Nullebene fortwährend die Konzentration $u = 0$ aufrecht erhalten wird. Hierfür habe ich folgenden Ausdruck gefunden:

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{c^2 t}{4D} - \frac{c(x-b)}{2D}} \left[e^{-\frac{(x-b)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+b)^2}{4Dt}} \right]. \tag{7}$$

Man überzeugt sich durch Ausrechnen leicht, daß durch denselben sowohl die Differentialgleichung (6) wie die Grenzbedingungen: $u = 0$ für $x = 0$ und $x = \infty$, erfüllt sind, und daß er sich für äußerst kurze Zeiten t, bei welchen der Einfluß der Schwere im Vergleich zur Diffusion verschwindet, auf die Gleichung (1) reduziert.

Hieraus ergibt sich schließlich der von uns gesuchte Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß das von b ausgehende Teilchen zum erstenmal in der Zeit $t \cdots t + dt$ die Nullebene überschreite:

$$M(t)\,dt = D \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt = \frac{b\, e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi D t^3}}\, dt. \tag{8}$$

Falls annähernd $b = ct$ ist, also insbesondere bei Vorherrschen der Schwerebewegung, verschwindet somit der Unterschied gegenüber der Formel (2), für den entgegengesetzten Grenzfall ergibt jedoch unsere Formel zweimal so große Werte als jene. Aus (8) erhalten wir nun an Stelle von (3)—(5) folgende Resultate:

$$\bar{t} = \frac{b}{c} = t_g, \tag{9}$$

$$\tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = 2 t_g \frac{J}{1 - J^2},$$

wobei gesetzt ist:

$$J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{z\, e^{-z^2}}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}}\, dz = \frac{2\, e^{\frac{cb}{D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{cb}{D}}}^\infty e^{-y^2} dy. \tag{10}$$

Für den Fall eines kleinen Wertes des Verhältnisses $z^2 = \frac{cb}{D}$ reduziert sich der letztere Ausdruck durch Benutzung der Formel:

$$\int_\alpha^\infty e^{-y^2} dy = \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{2\alpha^2} + \qquad \right]$$

in erster Näherung auf:

$$\tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, t_g \frac{1}{z} \left[1 - \frac{\pi - 2}{2\pi} \frac{1}{z^2} + \cdots \right]. \tag{11}$$

Somit sind Fletchers Formeln (4) und (5) bei Beschränkung auf das Glied erster Ordnung brauchbar und ihre Mängel zeigen sich erst in den höheren Gliedern der Entwicklung. Doch ist die Übereinstimmung nicht so weitgehend als es den Anschein hat, denn falls man jene Formeln in konsequenter Weise benutzen würde, müßte man als normale Fallzeit t_g, in bezug auf welche die Durchschnittswerte t_+, t_- gebildet werden, nicht den Gesamtdurchschnitt der Fallzeiten $\bar{t}$, sondern den kleineren Wert (3) ansehen, was im berechneten τ schon einen Fehler von der Größenordnung $\frac{1}{z}$ hervorrufen müßte.

Daß Fletchers Resultate trotzdem sehr angenähert richtig sind, ist dem Umstande zu verdanken, daß er in seinen späteren Arbeiten die unrichtige Gleichung (3) gar nicht benutzt, sondern den Wert von t_g aus der durchschnittlichen Gesamtfallzeit des Teilchens über die ganze Skala mittels einfacher Division durch die Anzahl der

---

1) Ebensogut könnte dieselbe als Darstellung von Wärmeleitung, verbunden mit konvektiver Strömung in Richtung der negativen X, interpretiert werden.

2) Siehe z. B. die a. a. O. diskutierten Versuche Brillouins.

Teilstriche berechnet. Unsere Formel (9) beweist, daß dieser Vorgang, welcher äquivalent ist mit der Durchschnittsbildung der individuellen Fallzeiten über die einzelnen Skalenteile, wirklich den richtigen Wert liefert; gleichzeitig treten aber eben darin die Widersprüche zutage, welche jene Gleichung (3) in sich schließt.

Übrigens bemerken wir, daß die normale Fallzeit nicht gleich ist dem Mittel der Durchschnittswerte t_+ und t_-, sondern es gilt angenähert:

$$\frac{1}{2}(t_+ + t_-) = t_g\left(1 + \frac{2}{\pi z^2}\right). \qquad (12)$$

Diese Formel findet sich tatsächlich der Größenordnung nach durch jene Messungen bestätigt. Die Differenzen zwischen unserer Formel (8) und Fletchers Formel (2) lassen sich an dem vorliegenden Versuchsmaterial leider nicht experimentell kontrollieren, da die in der ersten Arbeit jenes Forschers angeführten Messungen hierzu nicht zahlreich genug sind, während wieder bei den späteren, viel umfangreicheren Untersuchungen die betreffenden Einzeldaten nicht mitgeteilt sind.

Im ganzen muß wohl zugegeben werden, daß Fletchers Formeln eine recht gute Näherung an die im obigen entwickelte exakte Theorie bilden. Was aber die Verwertung derartigen Beobachtungsmaterials zur Bestimmung der Brownschen Bewegung anbelangt, erscheint ein anderes Rechnungsverfahren rationeller, obwohl es etwas komplizierter ist, nämlich jenes, welches von Weiß angegeben und auch von Ehrenhaft u. a. benutzt worden ist.

Es stützt sich auf die von Weiß allerdings ohne hinreichende Begründung aufgestellte Gleichung[1]):

$$2D = \overline{\left(\frac{\Delta^2}{t}\right)} = \left(\frac{b}{\bar{t}}\right)^2 \overline{\left[\frac{(\bar{t} - t)^2}{t}\right]}, \qquad (13)$$

1) E. Weiß, Wien. Ber. **120**, (2a), 1021, 1911; siehe daselbst S. 1029. Weiß nimmt stillschweigend die Vertauschbarkeit von $\frac{\overline{\Delta^2}}{t}$ mit $\overline{\left(\frac{\Delta^2}{t}\right)}$ an, welche nicht allgemein gültig sein kann und wohl nur in diesem Spezialfall gelten dürfte, wo eine konstante Kraft mitspielt.

welche wir durch Entwicklung des Quadrates weiter in die einfachere Form überführen können:

$$2D = b^2\left[\overline{\left(\frac{1}{t}\right)} - \frac{1}{\bar{t}}\right]. \qquad (14)$$

Es würde demnach die Differenz zwischen dem durchschnittlichen Wert der reziproken Fallzeiten und dem reziproken Wert der durchschnittlichen Fallzeit ein direktes Maß für die Brownsche Bewegung bilden. An der Hand unseres Verteilungsgesetzes (8) läßt sich nun diese Formel leicht verifizieren, indem man in das zur Berechnung des durchschnittlichen $\overline{\left(\frac{1}{t}\right)}$ Wertes dienende Integral die Variable ω [vgl. (2)] substituiert und dasselbe durch Rationalisieren der Wurzelausdrücke und Weglassen der die unpaaren Potenzen von ω enthaltenden Glieder vereinfacht. Es hat somit Weiß mit jener Formel wirklich das Richtige getroffen.

Die Bildung des $\overline{\left(\frac{1}{t}\right)}$ erfordert wohl einen größeren Rechenaufwand als die Bildung der τ-Werte, doch dürften dabei zufällige Fehler den resultierenden D-Wert weniger beeinflussen als bei Benutzung der Formel (5).

Übrigens kommt für den Vergleich jener Versuche mit der Theorie der Brownschen Bewegung noch ein weiterer, namentlich für ultramikroskopische Teilchen wichtiger Umstand in Betracht, dem wir eine eigene Studie widmen möchten, nämlich der Unterschied zwischen der wirklichen und der sichtbaren Bewegung.

Abschließend sei bemerkt, daß wir im Obigen zwar die praktischen Anwendungen unserer Untersuchung auf die erwähnten Versuche in den Vordergrund gestellt haben, daß uns aber das theoretische Interesse derselben hauptsächlich in dem Zusammenhang mit dem früher von uns behandelten Wahrscheinlichkeitsproblem und mit dem Integral der Differentialgleichung (6) zu liegen scheint.

Krakau, Physikalisches Institut d. Universität, Juli 1915.

(Eingegangen 1. September 1915.)